#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01318078 A

(43) Date of publication of application: 22.12.89

(51) Int. CI

C09K 11/08 // H01J 31/15

(21) Application number: 63149602

(22) Date of filing: 17.06.88

(71) Applicant

NICHIA CHEM IND LTD

(72) Inventor:

KIMURA KAZUHIRO SUMITOMO MITSUSACHI UCHIMURA KATSUNORI

# (54) SLOW ELECTRON BEAM-EXCITED PHOSPHOR AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a phosphor of an improved luminance by coating the surface of a phosphor with particles of a specified conductivity imparting substance.

CONSTITUTION: In and Ti are coprecipitated in the form of a carbonate, oxalate, succinate or hydroxide, and the obtained precipitate is burned at 600-1800°C for 1-12hr to obtain particles (b) of a conductivity imparting substance having a particle diameter of 0.01-5 µm and comprising an indium titanate compound of the formula (wherein 0<x≤4; 0≤y≤2; and M is Sn, Sb, W, Zn, Cd, Nb or K). The surface of a particle of a phosphor (a) selected from a sulfide phosphor (i) wherein the matrix is ZnS, (ZnCd)S or CdS, the activator is Ag, Zn, Cu, Au or Mn, the first coactivator is Cl, Br, I, F or Al, and the second coactivator is Na, K, Li or the like, an oxide, aluminate or silicate phosphor (ii) wherein the matrix is ZnO, SnO2 or the like, and the activator is Zn, Eu or the like, an exysulfide phosphor (iii) wherein the matrix is Y2O2S, Gd2O2S or the like, and the activator is Eu, Tb or the like, and a phosphate phosphor (iv) wherein the matrix is LaPO<sub>4</sub> or the like,

and the activator is Mn, Ce or Tb is coated with 0.1-25wt.% component (b).

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

In 2 Tix My Os

## ⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

#### ② 公開特許公報(A) 平1-318078

@Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成1年(1989)12月22日

C 09 K 11/08 # H 01 J 31/15

G-7215-4H

E - 6722 - 5C

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全8頁)

60発明の名称 低速電子線励起蛍光体及びその製造方法

> 頭 昭63-149602 20特

願 昭63(1988)6月17日 @出

明 木村 @発 考

和 宏 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社

明 笈 ⑫発 者 仹

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社

明 村 @発

勝 典 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社

目亜化学工業株式会社 勿出 顧

徳島県阿南市上中町岡491番地100

外2名 79代 理 人 弁理士 鈴江 武彦

1. 発明の名称

低速電子線励起蛍光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) - 般式 in 2 Tix My O5 (0 < x ≤  $4, 0 \le y \le 2, M \bowtie Sn, Sb, W, Zn,$ Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた 少なくとも一種を示す)で表わされる、粒径が 0. 01~5μmのチタン酸インジウム化合物か らなる導電性付与物質粒子を、蛍光体粒子表面に 0、1~25重量%被覆してなる低速電子線励起 蛍光体。

(2) 前記蛍光体は、ZnS、(ZnCd)S または C d S を母体とし、 A g 、 Z n 、 C u 、 Au およびMn からなる群から選ばれた少なく とも一種を付活剤とし、Ce、Br、I、F及び Alからなる群から選ばれた少なくとも一種を領 一の共付活剤とし、Na、K、LI、Rb、Cs、 (Ga, In. Sn. Ph. Tb. Ce, Eu.) B. P. Ge, S!, T!, Ba, Mg, Ca及 びSェからなる群から選ばれた少なくとも一種を

第二の共付活剤とする硫化物系蛍光体、 2 n O、 S n O 2 , I n 2 O 3 , A £ 2 O 3 , Y 3 A & 5 O 12 , Z n 2 S I O 4 , Y 3 (A & + G a) 5 O 12, Y 2 O 3, (Y · G d) 2 O 3 、 G d 2 O 3 、 L a 2 O 3 、 Y 2 S 1 O 5 または Y V O 4 を母体とし、 Z n 、 Eu、Tb、Ce、Cr及びMnからなる群から 選ばれた少なくとも一種を付活剤とする酸化物、 アルミネート又はシリケート系蛍光体、 Y 2 O 2 S . (Y + G d) 2 O 2 S . G d 2 O 2 S # たはLa2O2 Sを母体とし、Eu、Tb、Dy及 びPFからなる群から選ばれた少なくとも一種を 付活剤とする酸硫化物系蛍光体、または (Zn Ca)3 (PO4) 2 またはLa PO4 を母 体とし、Mr、Ce及びTbからなる群から選ば れた少なくとも一種を付活剤とする燐酸塩系蛍光 体である請求項目に記載の低速電子線励起蛍光体。 (3) In 及びT1 を炭酸塩、シュウ酸塩シコ ハク酸塩または水酸化物として共沈させる工程、

沈澱を焼成して、粒径が 0.01~5μmのチタ

ン酸インジウム化合物粉末を得る工程、及びこのチタン酸インジウム化合物粉末により低速電子線助起蛍光体を処理する工程を具備する低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(4)前記In及びTIに加え、さらにSn、Sb、W、Zn、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を共沈させる請求項3に記載の低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(6)前記沈澱の焼成は、600~1800℃ の温度で1~12時間行われる請求項3に記載の 低速電子線励起蛍光体の製造方法。

(7) 前記共沈させる工程は、In 化合物および及びTI 化合物を重炭酸アンモニウム、シュウ酸、コハク酸または水酸化アンモニウムと反応さ

せることにより行われる請求項3に記載の低遠電子線励起蛍光体の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高輝度の低速電子線励起蛍光体及びその製造方法に関する。

#### [従来の技術]

低速電子線を用いる表示管は、VTR、オーディオ、乗用車、家庭用電化製品等の表示に多用されている。低速電子線は、電子のエネルギーが低いので、通常の蛍光体では殆ど発光しない。そのため、従来、In₂O₃、Sn O₂、Ti O₂、2n O、WO₃ 等の導電性を持たせることが提案されている(特開昭52-10873号、特開昭52-10873号、特開昭52-10873号、特開昭52-10873号、明昭 をしたいるのは 1 n₂O₃ のみである。

### [発明が解決しようとする課題]

しかし、従来、蛍光体に専電性を持たせるために用いられていた In 2 O 3 は、粒子が不ぞろいなため、蛍光体と混合しても蛍光体粒子表面に均一に付着されず、また体色が黄色いため、蛍光体の輝度を充分にとりだせないという欠点があった。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者らは、低速電子線励起蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、所定のチタン酸インジウム化合物を蛍光体と混合し、蛍光体粒子表面に付着せしめることにより、従来のものに比べ輝度が大幅に高い、低速電子線励起蛍光体が得られることを見出だし、本発明をなすに至った。

即ち、本発明の低速電子線励起蛍光体は、一般 式 1 n 2 T i x M y O 5 (0 < x ≤ 4 、 0 ≤ y ≤ 2、 M は S n 、 S b 、 W 、 Z n 、 C d 、 N b 、 お よび K からなる群から選ばれた少なくとも一種を 示す) で表わされる、 粒径が 0 . 0 1 ~ 5 μ m の チタン酸インジウム化合物からなる専電性付与物 質粒子を、蛍光体粒子表面に 0. 1~25重量% 被覆してなることを特徴とする低速電子線励起蛍 光体を提供する。

上述の一般式において、xは4以下であり、4を越えると1 n 2 O 3 のみを用いた場合に比べ輝度が低下し、好ましくない。

また、導電性付与物質粒子の被覆量は0.1~25重量%であり、0.1重量%未満では被覆の効果がなく、25重量%を越えると輝度が低下し、好ましくない。

更に本発明は、In 及びTIを炭酸塩、シュウ酸塩、コハク酸塩または水酸化物として共沈させる工程、沈澱を焼成して、粒径がO、OI~5μmのチタン酸インジウム化合物粉末を得る工程、及びこのチタン酸インジウム化合物粉末により低速電子線励起蛍光体の製造方法を提供する。前記In 及びTIに加え、さらにSn、Sb、W、2n、Cd、Nb、およびKからなる群から選ばれた少なくとも一種を共沈させてもよい。

前記沈澱の遊成は、600~1800℃の温度で1~1~12時間行なうことが好ましい。

次に、本発明の蛍光体の製造方法についてより 具体的に説明する。

まず、本発明の蛍光体の粒子表面に付替されるチタン酸インジウム化合物を、次のようにして製造する。即ち、In C ℓ3、In (NO3)3、In2 (SO4)3等と、Ti C ℓ4、

 $Ti(NO_3)$  4、  $Ti(SO_4)$  2 等とを、重炭酸アンモニウム、シュウ酸、コハク酸、 $NH_4$  OH 等と反応させて共沈させ、乾燥した後、600 ~ 1800 Cの温度で1~12時間焼成する。次に、必要に応じてガラスピーズミルを施してふるいのけを行なった後、乾燥してふるいのけを行なった後、乾燥してふるいのけし、粒径を5  $\mu$  m 以下、好ましくは0 . 1~2  $\mu$  m に 調整する。 In と Ti の モル比は、 T1 / In = 0 . 0005~2で有効であるが、 0 . 1~1 . 5の範囲がより好ましい。なお、 In および Ti の他に、Sn 、Sb 、W 、Zn 、Cd 、Nb および Koo うちの少なくとも一種を加えて共

1 n 2 O 3 、 A L 2 O 3 、 Y 3 A L 5 O 12、
Z n 2 S i O 4 、 Y 3 (A L · G a ) 5 O 12、
Y 2 O 3 、 (Y · G d ) 2 O 3 、 G d 2 O 3 、
L a 2 O 3 、 Y 2 S i O 5 または Y V O 4 を 好 体 とし、 Z n 、 E u 、 T b 、 C e 、 C r 及び M n からなる 群から 選ばれた少なくとも一種を付活 剤とする酸化物、 アルミネート又はシリケート 系 蛍光体、 Y 2 O 2 S 、 (Y · G d ) 2 O 2 S 、
G d 2 O 2 S または L a 2 O 2 S を母体とし、 C に 及び T b がらなる 群から 選ばれた少な P r からなる 群から 選ばれた少なくとも一種を付活剤とする酸硫化物系 式れた少なくとも一種を付活剤とする酸硫化物系 がら 選ばれた少なくとも一種を付活剤とする 成 強 化 物 系 立は は a P O 4 を 母体とし、 M n 、 C e 及び T b からなる 群から 選ばれた少なくとも一種を付活剤とする 機 物 系 当 なる 群から 選ばれた少なくとも一種を付活剤とする 機 物 系 当 とする 機 物 系 当 と なる 群 から 選ばれた 少なくとも 一種を 付活剤 とする 機 物 系 当 と なる 群 から 選ばれた 少なくとも 一種を 付活剤 とする 機 物 系 当 と なる 群 から 選ばれた 少なくとも 一種を 付活剤 とする 機 物 系 当 と なる 群 から 選ばれた 少なくとも 一種を 付活剤 とする 機 物 系 当 光 体 等 、 医 速 電 子 線 に 用 い られる

上記酸化物系蛍光体としては、2 n O / 2 n 、S n O <sub>2</sub> / E n 、 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / E n 、 G d <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / E n 、 I n <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等があり、アルミネート系蛍光体としては、 Y <sub>3</sub> A ℓ <sub>5</sub> O <sub>12</sub>/ T b 、 Y <sub>3</sub> (A ℓ

べての蛍光体に適用可能である。

沈させてもよい。なお、この場合には、 BaCO3、H3BO3等の融剤を用いて焼成してもよい。

次に、以上のようにして得たチタン酸インジウム化合物を蛍光体粒子表面に付着させる。この付着は、チタン酸インジウム化合物と蛍光体とを、例えば水中で分散し、HAC、NaOH等によりり日調整するか、又はアクリルエマルジョン等の有機化合物を接着剤として用いることにより行なうことが出来る。

本 恋明は、 Z n S、 (Z n C d ) S または
C d S を母体とし、 A g 、 Z n 、 C u 、 A u および M n からなる群から選ばれた少なくとも一種を付活剤とし、 C e 、 B r 、 I 、 F 及び A e からなる群から選ばれた少なくとも一種を第一の共付活剤とし、 N a 、 K 、 L i 、 R b 、 C s 、 G a 、 T n 、 S n 、 P b 、 T b 、 C e 、 E u 、 B 、 P、
G e 、 S i 、 T i 、 B a 、 M g 、 C a 及び S r からなる群から選ばれた少なくとも一種を第二の共付活剤とする硫化物系蛍光体、 Z n O 、 S n O 2 、

C d s C L (PO4) g / Mπ等がある。

(作用)

In及びTiを炭酸塩、シュウ酸塩、コハク酸塩または水酸化物として共沈させ、沈酸色の成功を成すると、粒子の形のそろった、体色が黄白色のチタン酸インジウム化合物粉末によって低速電子線励起蛍光体を処理することにより、チタン酸インジウム化合物粉末は蛍光体表面に均一に付着し、高輝度の低速電子線励起蛍光体が得られる。

(効果)

本発明によると、電子エネルギーが低い低速

電子線によっても容易に発光する、従来の蛍光体に比べ大幅に輝度が高い、低速電子線励起蛍光体が提供される。

#### [実施例]

以下、本発明の種々の実施例を示し、本発明 の効果をより具体的に説明する。

#### 実施例1

1 モルの I n C ℓ 3 と 1 モルの T i (N O 3 ) 4 と を 含有する 2 0 % 水溶液を 調製し、 一方、 シュウ酸の 2 0 % 溶液を 調製し、 これらを 8 0 ℃ の 温度下で 提拌しながら反応させ、 (I n ・ T I ) 2 (C 2 O 4 ) 3 ・ x H 2 O を 共沈させた。 沈澱を分離した後、 石英ルツボに 充填し、 9 0 0 ℃で 1 0 時間 焼成した。 焼成粉末をルツボから 取出した後、 水洗し、ふるい分けして、 粒径 0 . 9 μ m 、 比重 5 . 6 4 の I n 2 T 1 O 5 粉末を得た。

この粉末の顕微鏡写真(10.000倍)を 第1図に示す。一方、従来、導電性付与物質と して用いられていた In 2 O 3 の顕微鏡写真 (10,000倍)を第2図に示す。第1図と第

疑し、 蛍光体粒子表面に l n 2 Ti O 5 が被覆された蛍光体を得た。 一方、 比較のため、 本実施例と同一の ( Z 8 C ú ) S / A u ・ A ℓ 蛍光体に平均粒径 l μ m の l n 2 O 3 を l 2 重量%混合して、 蛍光体を得た。

以上の2種類の蛍光体について、低速電子線ディマンタブル装置により、電圧50V、電流密度2mA/cdの条件で輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は120%であり、従来のIn2O3を含む蛍光体の相対輝度100%に対し20%高かった。

次に、 In 2 Ti Os の被覆量、 In 2 O3 の混合量を種々変化させて、それによる蛍光体の輝度の変化を測定した。その結果を第7図に示帆。第7図において、実線は本実施例で得た In2Ti Os を被覆した場合を示し、破線は In2O3 を混合した場合を示す。第7図のグラフから、 O. 1~25重量%の被覆量において、本実施例の蛍光体は従来の蛍光体に比べ、高い輝度を示すことがわかる。

2 図との比較から、本実施例で得た In Ti Osの形状は、 In 2 O 3 に比較し丸いことがわかる。

第 3 図は I n 2 O 3 の X 線 回折 図、 第 4 図は T! O 2 の X 線 回折 図、 第 5 図 は以上のようにして 得た I n 2 Ti O 5 の X 線 回折 図である。 第 5 図と第 3 図及び 第 4 図との比較 から、 本実 施 例で 得た I n 2 Ti O 5 は、 明らかに I n 2 O 3 及び Ti O 2 とは異なる 化 合物 であることがわかる。

また、本実施例で得た 1 n 2 T l O 5 と l n 2 O 3 の反射率を測定したところ、第 6 図に示す結果を得た。 第 6 図において、実線は本実施例で得た l n 2 T l O 5 の反射率を示し、 破線は l n 2 O 3 の反射率を示し、 破線は l n 2 O 3 に比べ、より白い体色であることがわかる。

次に、以上の I n 2 T i O 5 1 2 0 g と (Z n C d ) S / A u ・ A l からなる黄色発光蛍光体 1 k g とを 2 . 5 l の 水中で充分分散し、H A C により p H 5 に調整した後、分離および乾

### 実施例2

実施例1と同様にして調製された平均粒径
1・2μmのIn2 Ti O5 15 0gと2n S/Cu・A l, Li からなる緑色発光蛍光体1kgとを2・5lの水中で充分分散し、Na OHによりp H 9に調整した後、分離および乾燥し、蛍光体粒子表面にIn2 Ti O5 が被覆された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施例と同一の2n S/Cu・A l, Li 発光蛍光体に平均粒径1μmのIn2 O3 を15 重量%混合して、蛍光体を得た。

以上の2種類の蛍光体について、実施例1と同様にして輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は115%であり、従来のR22 O3 を含む蛍光体の相対輝度100%に対し15%高かった。

#### 実施例3

実施例 1 と同様にして 調製された平均粒径 2 μ m の l n 2 T l O 5 1 O 0 g と、 Z n S / A g

## 特開平1-318078(5)

・ C &・ M g ・ B からなる青色発光蛍光体 1 k g と、 2 % K 2 S 1 O 3 2 O c c とを水中で充分分散しながら 2 % A & (N O 3) 2 1 O c c を加え、N H 4 O H により p H 7 . O に調整した後、分離および乾燥し、蛍光体粒子表面に I n 2 T 1 O 5 が被置された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施例と同一の Z n S / A g ・ C & ・ M g ・ B 蛍光体に平均粒径 2 µ m の I n 2 O 3 を 1 O 重量 %混合して、蛍光体を得た。

以上の2種類の蛍光体について、実施例1と同様にして輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は112%であり、従来のIn203を含む蛍光体の相対輝度100%に対し12%高かった。

#### 実施例4

1 モルの I n C l 4 と、 0 . 5 モルの T i (N O 3 ) 4 と、 0 . 1 モルの S n C l 2 とを含有する 2 0 %水溶液を調製し、一方、シュウ酸の 2 0 %溶液を調製し、これらを 8 0 ℃の温度下で機排しながら反応させ、(I n ・ T i ) 2

%に対し18%高かった。

次に、In 2 Ti Sn Os の被覆量、

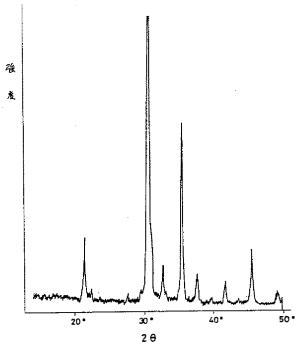
In2 03 の混合量を種々変化させて、それによる蛍光体の輝度の変化を測定した。その結果を第8 図に示す。第8 図において、実線は本実施例で得たIn2 TiSnO5 を被覆した場合を示し、破線はIn2 O3 を混合した場合を示す。第8 図のグラフから、0.1~25 重量%の被覆量において、本実施例の蛍光体は従来の蛍光体に比べ、高い輝度を示すことがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

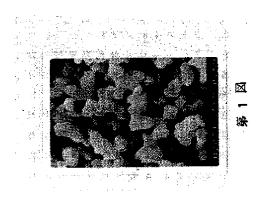
第1図は本発明の一実施例において得られた In2 T1 O粉末の顕微鏡写真図、第2図は従来 のIn2 O3 粉末の顕微鏡写真図、第3図は In2 O3 のX線回折図、第4図はT1 O2 のX 線回折図、第5図はIn2 T1 O5 のX線回折図、 第6図は本発明の一実施例に係る蛍光体の反射率 を示す特性図、第7図および第8図は、本発明の 蛍光体と従来の蛍光体の輝度を比較して示す特性図。 (C2 O4) 3 ・ x H 2 Oを共沈させた。沈澱を分離した後、石英ルツボに充填し、9 O O でで2.5時間焼成した。焼成粉末をルツボから取出した後、ガラスピーズミルを施して粉砕した後、水洗し、ふるい分けして、粒径 O .5 μ m のIn 2 T I S n O 5 粉末を得た。

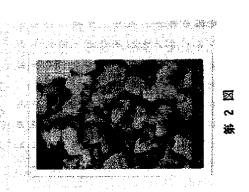
次に、以上の I n 2 T i S n O s 1 6 O g と Z n S / Z n からなる青色発光蛍光体 1 k g とを 2 . 5 l の水中で充分提拌しながら 4 0 % アクリルエマルジョン 1 0 c c を加え、 H A C により p H 5 に調整した後、分離および乾燥し、蛍光体 粒子表面に I n 2 T i S n O s が被覆された蛍光体を得た。一方、比較のため、本実施列と同一の 2 n S / Z n 蛍光体に平均粒径 0 . 6 μ m の l n 2 O 3 を 1 6 距量%混合して、蛍光体を得た。

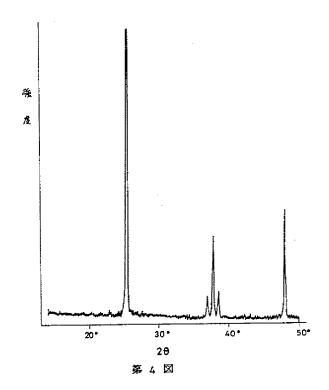
以上の2種類の蛍光体について、低速電子級ディマンタブル装置により、電圧30V、電流密度1mA/cilの条件で輝度を測定したところ、本実施例に係る蛍光体の相対輝度は118%であり、従来のⅠa2 O3 を含む蛍光体の相対輝度100

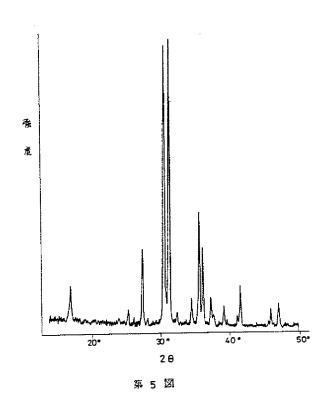


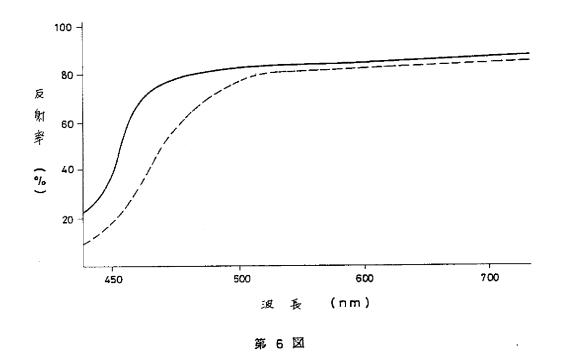
第 3 図

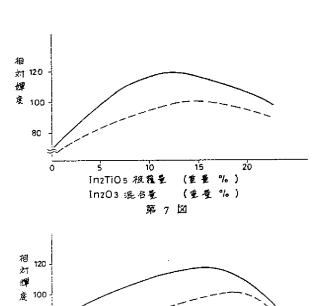












10

第8図

In2TiO5 被履量

In203 混合量

(重量%)

(重量%)

手続補正 (方式) 昭和 年 (63.10.27<sub>日</sub>

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

 事件の表示 特額昭63-149602号



- 2. 発明の名称 低速電子線励起蛍光体及びその製造方法
- 3. 補正をする者事件との関係 特許出願人日 亜 化 学 工 業 式 会 社
- 4. 代 理 人 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 UBEビル 〒 100 電話 03(502)3181(大代表) (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦 5. 補正命令の日付
- 昭和63年 9 月27日 6. 補正の対象 方
  - 補正の対象 方 明 細 費



### 7. 糖正の内容

明 如 書 第 1 7 頁 第 1 3 行目 および 1 4 行目の 「顕 微鏡 写 真 図 」を「 粒子 構造を示す 顕 微鏡 写 真 図 」と訂正する。